



(12) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) Offenlegungsschrift
(10) DE 199 42 796 A 1

(5) Int. Cl.?
C 11 D 17/00
C 11 D 3/08

DE 199 42 796 A 1

(21) Aktenzeichen: 199 42 796.8
(22) Anmeldetag: 8. 9. 1999
(23) Offenlegungstag: 5. 10. 2000

(66) Innere Priorität:
199 13 434.0 25. 03. 1999
(67) Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:
Volk, Harald, Dr., Mondercange, LU; Pütz, Mike,
Capellen, LU; Jeschke, Peter, Dr., 41468 Neuss, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- (51) Builder-haltige Tablette
(52) Builder-haltige Tabletten, die ein Additiv enthalten, welches ein kristallines schichtförmiges Natrumsilicat und eine copolymeres Polycarbonsäure enthält, können ohne die Verwendung von zusätzlichen Tabletterhilfsmitteln bzw. zusätzlichen Sprengmitteln hergestellt werden und weisen dennoch ein vergleichbares Aufösverhalten wie Tabletten auf, bei denen derartige Komponenten einzeln zugegeben werden, die jedoch zusätzlich Tabletterhilfsmittel und Sprengmittel enthalten. Darüber hinaus können derartige Tabletten mit vergleichbarer Härte bei niedrigeren Preßdrücken erhalten werden. Insbesondere Wasserenthärtertabletten können so einen besonders hohen Wirkstoffgehalt aufweisen, da die Verwendung von Hilfsmitteln, die nicht zur Wasserenthärterfunktion beitragen, weitgehend unterbleibt.

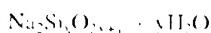
DE 199 42 796 A 1

DE 199 42 796 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft bildenfähige Tabletten, die kristalline Schichtsilicate enthalten und sich zum Waschen bzw. Reinigen bzw. zur Wasserenthartung eignen.

- 8 Tablletten besitzen gegenüber pulverförmigen Mitteln eine Reihe von Vorteilen, wie eine niedrige Dosierung und geringen Bedarf an Verpackungsvolumen. Probleme ergeben sich jedoch dadurch, daß zur Herstellung einer hinreichenden Form- und Bruchbeständigkeit beim Verpressen der pulverförmigen Bestände le verhältnismäßig hohe Preßdrücke angewendet werden müssen. Aufgrund der starken Verfestigung derartige Tablette sind vielfach unzureichende Zerfallseigenschaften bei der Anwendung auf. Um derartige Probleme in den Griff zu bekommen, werden in der Regel Tablettierhilfsmittel den eigentlichen Wirkstoffzusätzen zugesetzt. Dabei handelt es sich beispielsweise um Polyethylenglykole, typischerweise mit Molekulargewichten von 1000 bis 6000 g/mol, die üblicherweise 2 bis 6 Gew.-% der gesamten Tablettenezeptur ausmachen. Um ein schnelles Auflösen der Tablette zu ermöglichen, werden darüber hinaus sogenannte Sprengmittel zugesetzt. Derartige Sprengmittel, die üblicherweise in Mengen von 3 bis 30 Gew.-% der Tablette eingesetzt werden, sind beispielsweise mikrokristalline Cellulose, oder quelbare synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon. Sowohl bei den Tablettierhilfsmitteln als auch bei den Sprengmitteln handelt es sich dabei um Zusätze, die selbst nicht zur Wirkung der jeweiligen tablettierten Mittel beitragen. Daher setzen diese Zusätze den Wirkstoffgehalt der Tablette herab.
- 13 Dementsprechend besteht nach wie vor der Bedarf nach Wirkstoffen, die gleichzeitig als Tablettierhilfsmittel bzw. Sprengmittel fungieren und so den Einsatz besonderer Tablettierhilfs- und Sprengmittel überflüssig machen.
- 18 Jetzt wurde gefunden, daß in Tabletten, in denen kristalline Schichtsilicate und besondere Copolymeren in Form eines geeigneten hergestellten Compounds enthalten sind, ohne den Einsatz solcher weiterer Hilfsmittel auskommen und dennoch bei verhältnismäßig niedrigen Preßdrücken unter Erhalt ihrer Bruchresistenz hergestellt werden können. Dabei weisen die Tabletten auch ohne den Einsatz besonderer Sprengmittel ein hervorragendes Löseverhalten auf.
- 23 Tabletten, die kristalline Schichtsilicate enthalten, sind an sich lange bekannt. In der Patentanmeldung WO 95/21908 werden bereits Tabletten beschrieben, die amorphe, teilkristalline und/oder kristalline schichtförmige Natriumsilicate der Formel



- 28 in Mengen von 2 bis 100 Gew.-% enthalten, wobei x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist. Eine in der Anmeldung beschriebene Wasserenthartungstablette enthält beispielsweise 20 bis 80 Gew.-% der kristallinen Schichtsilicate sowie ggf. bis zu 80 Gew.-% Zeolith und/oder Phosphat, ggf. bis zu 50 Gew.-% Polycarboxylat, bis zu 15 Gew.-% polymere Polycarboxylate und bis zu 30 Gew.-% Tenside. Die in einem Beispiel angegebene Tablette enthält dabei Methylhydroxypropylezellulose als Sprengmittel.
- 33 Aus der EP-A-812 808 sind Wasserenthartertabletten bekannt, die bis zu 45 Gew.-% kristalline Schichtsilicate enthalten können, wobei sie darüber hinaus eine polyfunktionelle Carbonsäure oder ihr Salz, Carbonat und/oder Isocarbonat und Polymer enthalten. Weiter enthalten die Tabletten 1 bis 6 Gew.-% Bindemittel sowie bis zu 15 Gew.-% Sprengmittel.

Jetzt wurde gefunden, daß Tabletten, die neben anderen Inhaltsstoffen ein granulares Additiv enthalten, welches als wesentliche Bestandteile ein kristallines schichtförmiges Silicat und (co-)polymere Polycarboxyläure enthalten, auch ohne den Einsatz zusätzlicher Tablettierhilfsmittel oder Sprengmittel bei moderaten Preßdrücken hergestellt werden können und leicht löslich sind.

Ein erster Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend Tabletten, die Buildersubstanzen und gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln enthalten, oder Phasen derartiger Tabletten, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein pulverförmiges bis granuläres Additiv enthalten, welches als wesentliche Bestandteile ein kristallines schichtförmiges Silicat der allgemeinen Formel (I)



worin M Natrium- oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22 ist und y für eine Zahl von 0 bis 33 eingesetzt werden kann, wobei die Tabletten jedoch kein zusätzliches Sprengmittel, das keinen Bindungswirkung aufweist, und maximal 2 Gew.-% zusätzliches Tablettierhilfsmittel enthalten.

Derartige kristalline schichtförmige der Formel (I) werden von der Firma Clariant GmbH unter dem Handelsnamen Na-SKS vertrieben. Zu nennen sind hier beispielsweise Na-SKS-1 ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Kenavat), Na-SKS-2 ($\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Magadina), Na-SKS-3 ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) oder Na-SKS-4 ($\text{Na}_2\text{Si}_5\text{O}_10 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Makarita).

Für die Zwecke der vorgelegenden Erfindung besonders geeignet sind Mittel, die kristalline Schichtsilicate der Formel (I) enthalten, in denen x für 2 steht. Von diesen eignen sich vor allem Na-SKS-7 ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), Na-SKS-10 ($\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Katenitti), Na-SKS-11 ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) und Na-SKS-13 ($\text{Na}_2\text{Si}_5\text{O}_10 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), insbesondere aber Na-SKS-1 ($\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). Einen Überblick über sämtliche Schichtsilicate geben z.B. die im "Hoechst High Chem. Magazin 14/1993" auf den Seiten 33-38 und in "Seifen-Ole-Te-Wäsche" Nr. 14-Jahrgang, Nr. 20/1993 auf den Seiten 895-898 veröffentlichten Artikel. Erfindungsgemäß wird wenigstens ein Teil der kristallinen schichtförmigen Silicate der Formel (I) über das erfundungsgemäß eingesetzte builder Additiv in die erfin-

8. Wenn es sich um einen Granulat handelt, ist es möglich, daß es sich um einen Granulat handelt, der aus einem kugelförmigen Hütchen besteht, oder Granulat verstanden. Hierzu gehören die Hütchen, die der Aktivator oder der ver-

DE 199 42 796 A 1

Methacrylsäure bzw. deren Copolymeren mit weiteren ethylemisch ungesättigten Monomeren wie beispielsweise Acrolein, Dimethylacrylsäure, Ethylacrylsäure, Vinylsuccinsäure, Allylsuccinsäure, Maleinsäure, Itumsäure, Itaconsäure, Methacrylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure sowie Phosphorgruppen enthaltende Monomere wie beispielsweise Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure und Acrylamidomethylpropamphophonsäure und deren Salze sowie Hydroxyethylmethacrylatesulfate, Allylalkoholsulfate und Allylalkoholphosphate. Derartige Polymere werden beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-23 57 037, DE-A-44 39 978 und den europäischen Patentanmeldungen EP-A-1075 820 oder EP-A-0 451 518 beschrieben.

Bevorzugte (Co-)Polymeren weisen eine mittlere Molmasse von 1000 bis 100000 g/mol, vorzugsweise von 2000 bis 75 000 g/mol und insbesondere von 2 000 bis 35 000 g/mol auf. Der Neutralisationsgrad der Säuregruppen liegt vorteilhaftigerweise bei 0 bis 90%, vorzugsweise bei 10 bis 80% und insbesondere bei 30 bis 70%.

Zu den geeigneten Polymeren zählen vor allem auch Homopolymeren der Acrylsäure und Copolymeren der (Meth-)Acrylsäure mit Maleinsäure bzw. Maleins, ureanhvrid.

Weitere geeignete Copolymeren leiten sich von Terpolymeren ab, die sich durch Polymerisation von 10 bis 70 Gew-% monoethylemisch ungesättigten Dicarbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen bzw. deren Salzen, 20 bis 85 Gew-% monoethylemisch ungesättigte Monocarbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen bzw. deren Salzen, 1 bis 50 Gew-% einfach ungesättigten Monomeren, welche nach der Verseitung Hydroxylgruppen an der Polymerkette freisetzen, und 0 bis 10 Gew-% weiteren, radikalisch copolymerisierbaren Monomeren erhalten lassen. Für die erhabene Anwendung wird eine Verseitung der einfach ungesättigten Monomere, welche nach der Verseitung eine Hydroxylgruppe an der Polymerkette freisetzen, im sauren Milieu bevorzugt. Produkte der vorstehend genannten Art sind in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-43 00 772 und DE-A-195 16 957 bzw. in der WO-A-94/15978 beschrieben.

Ebenfalls geeignet sind Piroptopolymerate von Monosacchariden, Oligosacchariden, Polysacchariden und modifizierten Polysacchariden, wie sie in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-40 03 172 und DE-A-44 15 623 beschrieben werden. Die in der europäischen Patentanmeldung offenbarer Piroptopolymerate mit Proteinen tierischen oder pflanzlichen Ursprungs, insbesondere mit modifizierten Proteinen, sind ebenfalls gut geeignet.

Aus der Gruppe der Piroptopolymerate werden bevorzugt Copolymeren aus Zucker und anderen Polyhydroxyverbindungen und einer Monomermischung der folgenden Zusammensetzung eingesetzt: 45 bis 95 Gew-% monoethylemisch ungesättigte C₂- bis C₁₂-Monocarbonsäure oder Mischungen von C₂-bis C₁₂-Monocarbonsäuren und/oder deren Salze mit einwertigen Kationen, 4 bis 55 Gew-% monoethylemisch ungesättigte Monosulfatgruppen enthaltende Monomere, monoethylemisch ungesättigte Schwefelsäureester, Vinylphosphorsäure und/oder die Salze dieser Säuren mit einwertigen Kationen sowie 0 bis 30 Gew-% wasserlösliche, monoethylemisch ungesättigte Verbindungen, die mit 2 bis 50 Mol Alkylenoxid pro Mol monoethylemisch ungesättigter Verbindung modifiziert sind. Solche Verbindungen werden in der DE-A-42 21 381 und in der DE-A-43 43 993 beschrieben.

Weitere geeignete Polymere sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Derivate in nicht oder nur teilneutralisierter Form. Üblicherweise fallen die Polyasparaginsäuren in Form ihrer Alkalimetall- oder Ammoniumsalze an. Man kann sich hieraus die nicht oder nur teilweise neutralisierten Produkte durch Zugabe entsprechender Mengen organischer oder anorganischer Säuren und gegebenenfalls Abtrennung der entstehenden Salze gewinnen.

Solche Produkte lassen sich auch durch die thermische Umsetzung von Maleinsäure und Ammoniak oder durch die Kondensation von Asparaginsäure und die anschließende Hydrolyse des entstandenen Polysuccinimids erhalten. Die Herstellung derartiger Produkte wird beispielsweise in der DE-A-36 26 672, DE-A-43 07 114, DE-A-44 27 257, EP-A-0 612 784, EP-A-0 644 257 und der WO-A-92/14753 beschrieben.

Besonders geeignet sind auch Piroptopolymerate von Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und weiteren ethylemisch ungesättigten Monomeren auf Salze der Polyasparaginsäure, wie sie üblicherweise bei der zuvor beschriebenen Hydrolyse des Polysuccinimids entfallen. Hierbei kann auf die sonst notwendige Zugabe von Säure zur Herstellung der nur teilneutralisierten Form der Polyasparaginsäure verzichtet werden. Die Menge an Polycaprat wird üblicherweise so gewählt, daß der Neutralisationsgrad aller im Polymerat eingebauten Carboxylgruppen 80%, vorzugsweise > 70% nicht überschreitet. Produkte der genannten Art werden in der internationalen Patentanmeldung WO-A-94/01480 näher beschrieben.

Die Mengen, in welchen die mehr oder nur teilweise neutralisierten (co-)polymeren Polycarboxylate in den erfindungsgemäß eingesetzten Mitteln enthalten sind, werden bedingt durch den Gehalt der erfindungsgemäß eingesetzten Polymeren Additive um deren Gehalt an diesen Polymeren.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Polymer Additive enthält das kristalline schlecht lösliche Silicat der Formel $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2\text{O}_5$ und die (co-)polymeren Polycarboxylate vorzugsweise in Gewichtsverhältnissen von 140 bis 1:1, insbesondere von 2:2 bis 2:1, wobei Verhältnisse von 7:1 bis etwa 3:1, jeweils bezogen auf die wasserreihe berechneten Aktivitätszustände, besonders vorteilhaft sein können. Der Wassergehalt der erfindungsgemäß eingesetzten Polymer Additive liegt vorzugsweise bei 4 bis 20 Gew-%, wobei der obere sinnvolle Wert für den Wassergehalt davon abhängt, genannt wird, daß das Polymer Additive auch nach Lagerung bei erhöhten Temperaturen von beispielsweise 40 °C nicht stark und irreversibel zerfällt und nicht verschmilzt soll. Es hat sich gezeigt, daß der untere Wert für den Wassergehalt, das Löseverhalten des Polymer Additives beeinflußt. Aus Gründen der höheren Lösungsgeschwindigkeit des Polymer Additives soll das Polymer Additive vorzugsweise 5 bis 15 Gew-% Wasser und insbesondere 7 bis 12 Gew-% Wasser aufweisen. Die Bestimmung des Wasserzehnts erfolgt bei einer Temperatur von 140 °C und einer Dauer von 4 Stunden.

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polymer Additive kann durch einfaches Extraktionsverfahren des kri-

DE 199 42 796 A 1

- pH-Werten der eingesetzten Polymerlösung von kleiner als 4 ein Teil der Natriumionen des Silicats gegen Protonen ausgetauscht wird. Das Silicatgerüst mit seiner Schichtstruktur und der überwiegende Teil der Natriumionen bleiben jedoch unverändert. Dies führt dazu, daß die erfindungsgemäß eingesetzten Bildner-Additive nur eine leicht verringerte Ausgangsalkalinität, aber eine deutlich geringere Restalkalität gegenüber dem reinen kristallinen schichtförmigen Silicat der Formel (I) aufweisen. Die Restalkalität kann dabei durch den Gehalt der Additive an Polyacrylsäure entsprechend eingesetzt werden. Das Bildner-Additiv kann daher in den maschinellen Geschirrspülmitteln als Putzsubstanz eingesetzt werden.
- Die Bildner-Additive können hohe Mengen an (co-)polymerer Polycarbonatsäure enthalten, wobei Mengen zwischen 2 und 40 Gew.-% bevorzugt und Mengen zwischen 5 und 30 Gew.-% besonders bevorzugt und Mengen zwischen 1 und 25 Gew.-% ganz besonders bevorzugt sind. Der Gehalt der Bildner-Additive an den kristallinen schichtförmigen Silicaten der Formel (I) beträgt vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 90 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 65 bis 85 Gew.-%. Das Calciumbindervermögen der Additive liegt vorzugsweise oberhalb von 185 mg CaCO₃/g. Der pH-Wert einer 1,1 Gew.-%igen wässrigen Lösung liegt bei 20 °C vorzugsweise oberhalb von 10, aber unterhalb von 12. Das Schutzwicht der erfindungsgemäß eingesetzten Additive variiert je nach der Art seiner Herstellung und liegt üblicherweise im Bereich von oberhalb 400 bis etwa 700 g/l. Während reines kristallines schichtförmiges Silicat der Formel (I) wie SKS6® abhieherweise sehr feinteilig anfällt und auch hohe Mengen an Staubanteilen aufweist, ist das erfindungsgemäß eingesetzte Bildner-Additiv ein grobkörnigeres Pulver bis Agglomerat/Granulat, welche feinteiliger ist, wenn es in der Wirbelschicht hergestellt wurde, und grobkörniger, wenn es beispielsweise in einem Hochgeschwindigkeitsmischer hergestellt wurde. Grobkörnigere Additive weisen beispielsweise eine mittlere Partikelgröße (d50) zwischen etwa 280 und 330 µm auf. Aber selbst bei den feinteiligen Additiven ist der Staubanteil wesentlich geringer als bei den handelsüblichen reinen kristallinen schichtförmigen Silicaten der Formel (I), insbesondere als bei SKS6®.
- Der Gehalt der erfindungsgemäß Tabletten an diesen Bildner-Additiven ist in einem weiten Rahmen variierbar und hängt von der gewünschten Funktion der Tabletten ab. Übliche Gehalte an diesen Bildner-Additiven liegen bei angeführten 20-60 Gew.-%, wobei Gehalte von 25-55 Gew.-% und insbesondere bis 45 Gew.-% bevorzugt sind.
- Als Sprengmittel, die im Sinne der Erfindung in den Tabletten oder den Tablettenphasen nicht enthalten sein sollen, werden Hilfsstoffe angesehen, welche den Lösungs- oder Zerfallsprozeß in der wässrigen Anwendungssubstanz positiv beeinflussen, die jedoch ansonsten keine Wirkung im Sinne des tabletterierten Mittels als Bildner aufweisen.
- Unter Tablettensprengmittel bzw. Zerfallsbeschleunigern werden gemäß Römpf (6. Auflage, Bd. C, S. 4440) und Voigt "Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie" (6. Auflage, 1987, S. 182-184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen. Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Spreng"-mittel bezeichnet werden, vergrößert bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen läßt.
- Altbekannte Sprengmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Diese Systeme besitzen jedoch neben der Sprengwirkung eine Bildnerwirkung und gehören daher ausdrücklich nicht zu den Sprengmitteln, die keine Wirkung im Sinne des tabletterierten Mittels aufweisen, und können dementsprechend in den erfindungsgemäß Tabletten oder Tablettenphasen durchaus enthalten sein. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung enthalten sogar große Mengen an organischen Carbonsäuren und Carbonaten.
- Bei diesen bevorzugten Ausführungsformen handelt es sich dabei um Wasserenthartetabletten, die weiter unten noch ausführlich beschrieben werden.
- Quellende Sprengmittel, die erfindungsgemäß nicht enthalten sein sollen, sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginat oder Casein-Derivate.
- In besonderen solchen in den erfindungsgemäß Tabletten bzw. Tablettenphasen keine Sprengmittel auf Cellulosebasis enthalten sein. Reine Cellulose weist die formale Brutt Zusammensetzung (C₆H₁₀O₅)_n auf und stellt formal betrachtet ein β-1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucosid-Einheiten und haben derzu folge durchschnittliche Molmasse von 50000 bis 500000. Mit Sprengmittel auf Cellulosebasis sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymerologe Reaktionen aus Cellulose erhalten sind, gemeint. Solche einschließlich modifizierter Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulose in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen abgetauscht oder ein Sauerstoffatom gebunden sind, erhielten würden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminozellulosen. Derartige Verbindungen weisen zwar durchaus Wirkungen im Sinne des tabletterierten Mittels auf, insbesondere wenn es sich bei der Mittel um ein Waschwaschmittel handelt, sind in den erfindungsgemäßen Tabletten oder Tablettenphasen vorzugsweise jedoch dennoch nicht enthalten. Als weiteres Sprengmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose genannt werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche zu 30% der Gesamt-Cellulosesumme der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche zu 70% aber unbeschädigt lassen. Ein nicht laufende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrokristallinen Cellulose

DE 199 42 796 A 1

finole, zu nennen.

Unter der unerwünschten Tabletterhilfsmitteln sind insbesondere Polyethylenglycole mit Molarmassen aus dem Bereich 1000 bis 10000 g/mol, Starke, Cellulose, Starke- und Cellulosedervivate, aber auch Gelatine und Polyvinylpyrrolidon zu nennen. Einige Waschmittelinhaltsstoffe, wie bestimmte flüssige bis pastöse nichtionische Tenside, fungieren ebenfalls als Tabletterhilfsmittel. Diese können in erfindungsgemäßen Tablletten, wenn die beabsichtigte Wirkung der Tablette als Waschmittel es erfordert, enthalten sein, als Tabletterhilfsmittel sind sie aber jedoch nicht erforderlich. Bevorzugte Ausführungstypen der Erfindung sind daher auch frei von solchen nichtionischen Tensiden.

Tabletten oder Tablettensphasen mit dieser Inhaltsstoffen können bei moderaten Preßdrücken gepreßt werden und zeigen dennoch eine hohe Kantenabriebfestigkeit. Dabei sind die Tabletten gut löslich, wobei der die Löslichkeit der von aus dem Stand der Technik bekannter Tabletten, die sowohl größere Mengen Tabletterhilfsmittel als auch die oben beschriebenen Sprengmittel, enthalten können, zumindest vergleichbar ist. Im Gegensatz zu diesen erlauben die erfindungsgemäßen Tabletten oder Tablettensphasen einen sehr hohen Wirkstoffgehalt, da hier über diese Sprengmittel nicht bzw. die beschriebenen Tabletterhilfsmittel nur in sehr geringen Mengen enthalten sind.

Neben den bereits beschriebenen Bestandteilen können die Tabletten weitere Inhaltsstoffe enthalten. Dies können vorzugsweise Substanzen sein, die (Co-)Buildereigenschaften aufweisen. So können in den Tabletten auch die bereits aufgeführten Builder, kristalline Natriumsilicate und polymere Polycarbonäsuren, zusätzlich zu dem Additiv auch in getrennter Form erhalten sein. Insbesondere kann dies der Fall sein, wenn die Tabletten mehrere "Phasen" oder "Schichten" aufweisen, die in sich homogen zusammengesetzt sind. Bei solchen Mehrphasentabletten kann es bevorzugt sein, wenn sich die verschiedenen Phasen, die unterschiedliche Wirkstoffe enthalten können, unterschiedlich schnell auflösen. Dementsprechend kann es bevorzugt sein, nur in einer erfindungsgemäßen Phase das Additiv einzusetzen, während die andere Phase kein oder ein anderes Sprengmittel enthält. Dabei kann es jedoch durchaus erwünscht sein, wenn die anderen Phasen die gleichen Buildersubstanzen enthalten, jedoch in einer Form, die nicht die Sprezwirkung des Additivs aufweist.

Dabei können die erfindungsgemäßen Tabletten auch weitere Builder und Co-buildersubstanzen enthalten.

Bei weiteren Buildersubstanzen handelt es sich dabei in erster Linie um Aluminosilicate und Phosphate. Dabei handelt es sich bei dem Aluminosilicat vorzugsweise um feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith, insbesondere Zeolith A, X und/oder P. Als Zeolith P wird beispielsweise Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) eingesetzt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith Y sowie Mischungen aus A, X, Y und/oder P. Eine derartige Mischung aus Zeolith A und Zeolith X befindet sich beispielsweise unter der Bezeichnung Vegebond AX® (Fa. Condea Augusta S.p.A.) im Handel. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als urgetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese gerin ge Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C₁₂-C₁₄-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithen weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Zu den möglichen Buildersubstanzen gehören auch amorphe Natriumsilicate mit einem Modul Na₂O : SiO₂ von 1 : 2 bis 1 : 3, 3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwaseneigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilicaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompatkierung/ Verdichtung oder durch Über trocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silicate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allentfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silicatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharte Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silicate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlicher Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutscher Patentanmeldung DE-A 44 11 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/komprimierte amorphe Silicate, compoundierte amorphe Silicate und über trocknete röntgenamorphe Silicate.

Selbstverständlich ist man in Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, solange ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden soll. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate. Ihr Gehalt muss in gewisser Weise nicht mehr als 25 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Mittel. In einigen Fällen hat es sich gezeigt, daß insbesondere Tripolyphosphate schon in geringen Mengen bis max. ca. 10 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel in Kombination mit anderen Buildersubstanzen zu einer synergistischen Verbesserung des Sekundärwaschvermögens führen. Bevorzugt kann es dabei auch sein, Phosphat in Form des in der älteren Deutschen Patentanmeldung DE 198 59 807 6 beschriebenen Phosphat-Compounds einzusetzen.

Branchbare organische Gummistoffe sind neben den erfindungsgemäß eingesetzten polymeren Polycarbonäsuren beispielsweise auch die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonäsuren, wobei unter Polycarbonäsuren sol-

DE 199 42 796 A1

gungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyoleinsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 280 223 beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt Polyacetal werden als Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyoleinsäuren wie Gluconsäure und/oder Gluconolactonsäure erhalten.

- 15 Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Distuccinaten, vorzugsweise Ethylenendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylenendiamin-N,N'-distuccinat (EDDS), dessen Synthese beispielsweise in US 3 158 615 beschrieben wird, bevorzugt in Form seiner Natriumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-amerikanischen Patentschriften US 4 524 009, US 4 639 325, in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 150 930 und der japanischen Patentanmeldung JP 93/339896 beschrieben werden. Geeignete Einsatzmengen liegen in zoolithologischen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

- 16 Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxylgruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 95/20029 beschrieben.

- 17 Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylenendiamintetramethylenphosphonat (EDTPMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Buffer wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

- 18 Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

- 19 In einer bevorzugten Ausführungsförm der Erfindung handelt es sich bei den Tabletten um Wasserenthartertabletten. Solche Tabletten enthalten einen sehr hohen Anteil Buildersubstanzen. Dabei bestehen bevorzugte Wasserenthartertabletten zu 60 bis 100 Gew.-%, in besonders vorteilhaften Ausführungsformen sogar zu über 80 Gew.-%, aus Builders und Cobuildersubstanzen. Obwohl in diesen Buildertabletten auch Aktivitätsgehalte von über 90 Gew.-%, insbesondere über 95 Gew.-% bevorzugt sind, können diese nur schwer erreicht werden, da durch die einzelnen Ionenstoffe auch Wasser mit in die Tabletten eingebracht wird.

- 20 Insbesondere bevorzugt sind dabei solche Wasserenthartertabletten, die ein bereits weiter oben beschriebenes Carboxy-/Polycarbonsäure-System enthalten. Derartige Wasserentharter-Systeme reagieren bei Wasserkontakt sprudelnd miteinander, tragen so zum Zerfall der Tabletten bei, entziehen das Wasser und lösen sich zudem Rückstandsfrei auf. Dabei kann als Carbonat jedes Alkalicarbonat-, bicarbonat oder -sesquicarbonat, allein oder in Mischungen mit anderen, eingesetzt werden. Insbesondere bevorzugt ist jedoch die Verwendung von Bi- und Sesquicarbonaten. Unter Polykarbonsäuren werden in diesem Zusammenspiel solche Carbonsäuren verstanden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Atpelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumaräure, Zuckersäuren, Anilincarbonsäuren, Nitrotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugt sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen. Diese Säuren können auch ganz oder teilweise in Form ihrer Salze eingesetzt werden. Bevorzugte Wasserenthartertabletten enthalten dabei 10 bis 40 Gew.-%, insbesondere 15 bis 30 Gew.-%, derartiger Polykarbonsäuren- bzw. Polykarbonsäuresalze, z. B. 10 bis 50 Gew.-%, insbesondere 20 bis 45 Gew.-%, Alkalicarbonat-, bicarbonat oder -sesquicarbonat.

- 21 In einer anderen Ausführungsförm der Erfindung handelt es sich bei den Tabletten um Wasserenthartertabletten.

- 22 Derartige Tabletter können vorzugsweise grenzflächenaktive Substanzen enthalten. Diese grenzflächenaktiven Substanzen stammen aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, zwittrionischen oder kationischen Tenside, wobei insbesondere Tenside aus ökonomischen Gründen und aufgrund ihres Leistungsspektrums deutlich bevorzugt sind.

- 23 Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Salze eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₁₂-Alkylbenzolsulfonate, Oléosulfonate, z. B. Fettsäure-*n*-Acetyl- und Hydroxyfettsäcilsulfonate sowie Disulfonate, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-*n*-Monohydrierter end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische - oder saure Hydrolyse der Sultomeringsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂-*n*-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfoglycerinen (Glycerylsulfonate), z. B. die α -sulfierten Methylester der hydro-

DE 199-42796 A 1

Als Alkemethylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalblester der $C_{12}\text{-}C_{18}$ -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokostetralkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der $C_{12}\text{-}C_{18}$ -Oxoalkohole und diejenigen Halblester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Werte, am bevorzugt sind Alkemethylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen symmetrischen, auf petrochemischer Basis hergestellten gerakketierten Alkylrest enthalten, die ein analogen Abbauverhalten besitzen wie die idoplatinischen Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischen Interesse sind die $C_{12}\text{-}C_{18}$ -Alkylsulfate und $C_{12}\text{-}C_{18}$ -Alkylsulfate sowie $C_{12}\text{-}C_{18}$ -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß der US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,175,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Antimontside.

Auch die Schwefelsäureumester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₁-C₅-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₄-C₅-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁-C₅-Ethyalkohole mit 1 bis 3 EO, sind geeignet.

Weitere geeignete Anionenträger sind auch die Salze der Alkylsuccinsteinsäure, die auch als Sultosuccinat oder als Sultobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Morroester und/oder Diester der Sultobernsteinsäure mit A sohlen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sultosuccinate enthaltender C_n-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sultosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nicht ionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sultosuccinat, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich Alkenylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkenylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Fritzsäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Falgtettsäuren, abgeleitete Seifenglycerische

Die amionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze sowie als losliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die amionischen Tenside in Form ihrer Natriumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Bei der Auswahl der anionischen Tenside stehen der Formulierungsfreiheit keine einzahltenden Rahmenbedingungen im Wege. In Waschmitteltabletten bevorzugt einzusetzende anionische Tenside sind dabei die Alkylbenzolsulfonate und Fetalkoholsulfate, wobei bevorzugte Waschmitteltinkörper 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% Fetalkoholsulfate), jeweils bezogen auf das Gewicht der Waschmitteltinkörper, enthalten.

Als nicht ionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhalterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol EO pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und trimethylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen z. B. aus Kokos-, Palm-, Talg- oder Oleylkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12-14} -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_{16-18} -Alkohol mit 7 EO, C_{13-15} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-15} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{15-17} -Alkohol mit 3 EO und C_{12-15} -Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingegangene Homologenreihe Teilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fetalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Fülfetalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylketten, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 551217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13513 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Eine weitere Klasse von röntgenischen Fens, den die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylglycoside (AGG). Erreichbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel $R_1O(G)_n$, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylierten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22 Vorzug, welche 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 Atomen vorzog. Der Glucosidierunggrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, verzögert zwischen 1,0 und 4,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4.

Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglycoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosidrest ein Glucosrest und der Alkylrest ein π -Alkylrest ist.

Die Tabletten können bevorzugt Alkylpolyglycoleate enthalten, wobei Gehalte an APC über 0,2 Gew-% begrenzt werden müssen. Die Formkörper, bevorzugt sind: Besonders bevorzugte Waschmitteltabellen enthalten APC in Mengen von 0,2 bis 10 Gew-%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew-%.

DE 199 42 796 A 1

R¹

|

R-CO-N-[Z]

(I)

in der RCO für einen alpha-ischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis

- 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Aminotak, einem Alkyamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),

15

R¹-O-R²

|

R-CO-N-[Z]

(II)

in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen

- 25 steht, wobei C₁-4-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

- [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

- Üblicherweise liegt der Tensidgehalt von Waschmitteltabletten zwischen 10 und 40 Gew.-% vorzugsweise zwischen 12,5 und 30 Gew.-% und insbesondere zwischen 15 und 25 Gew.-%. Bleichmitteltabletten und Wasserenthärtertabletten sind üblicherweise frei von Tensiden.

- Neben den genannten Builder-Bestandteilen und Tensiden können die erfundungsgemalten Tabletten zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, pH-Stabilisatoren, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Silikonole, Antidepositionsmitel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren und Farbstoffen enthalten. Diese Stoffe werden nachfolgend beschrieben.

- 40 Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperboratteträh drat, das Natriumperborationohydrat und das Natriumpercarbonat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperoxelainsäure, Phthaliminopersäure oder Diperdodecanosäure. Auch beim Einsatz der Bleichmittel ist es möglich, auf den Einsatz von Tensiden und/oder Gerüststoffen zu verzichten, so daß reine Bleichmitteltabletten herstellbar sind. Sollen solche Bleichmitteltabletten zur Textilwasche eingesetzt werden, ist eine Kombination von Natriumpercarbonat mit Natriumsesquicarbonat bevorzugt, unabhängig davon, welche weiteren Inhaltsstoffe in den Formikörpern enthalten sind. Prinzipiell können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxyde, wie z. B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxydsäuren und die Arylperoxydsäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind: (a) die Peroxybenzösäure und ihre mit substituierten Derivaten, wie Alkylperoxybenzösäuren, aber auch Per-*xy*-*α*-Naphtho-säure und Magnesium monoperththalat, (b) die aliphatischen oder substituierten aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxybutansäure, Peroxystearinsäure, *α*-Phthalimidoperoxydepropanosäure [Phthalimidino-peroxyhexansäure (PAP)], *α*-Carboxybenzylidoperoxydepropanosäure, *N*-nonenyl-*N*-peroxydipropinsäure und *N*-norenylamidoperseccinat, und (c) aliphatische und aromatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelainsäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalinsäure, 2-Decyl-peroxybutan-14-disäure, *N,N*-Acetyl-*N*-*di*-ammoniumpercarboxylonsäure konjugate zu werden.

- 45 Um beim Waschen oder Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die erfundungsgemalten Tabletten eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonäsuren mit vorzugsweise 1 bis 12 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoësäure ergeben, eingesetzt werden.

- 50 46 Um beim Waschen oder Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die erfundungsgemalten Tabletten eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonäsuren mit vorzugsweise 1 bis 12 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoësäure ergeben, eingesetzt werden.

DE 199 42 796 A 1

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an dieser Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Tabletten eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Komplexe oder -carbonyl-Komplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N haltigen Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Aminokomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulosen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämme oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus licheniformis* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxicasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllesubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzympartikulate in den erfundungsgemäßen Formikörpern kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen. Zu den am häufigsten verwendeten enzymatischen Lipasen, Amylasen, Cellulasen und Proteasen. Bevorzugte Proteasen sind z. B. BLAP® 140 der Fa. Bioczym, Optimase®-M-440 und Opticlean®-M-250 der Fa. Solvay Enzymes, Maxacal® CX und Maxapem® oder Esperase® der Fa. Gist Brocades oder auch Savinase® der Fa. Novo. Besonders geeignete Cellulasen und Lipasen sind Celluzym® 0,7 T und Lipolase® 30 T der Fa. Novo Nordisk. Besondere Verwendung als Amylasen finden Duramyl® und Ternamyl® 60 T, und Ternamyl® 90 T der Fa. Novo, Amylase-EP® der Fa. Solvay Enzymes oder Maxamyl® P50 30 der Fa. Gist Brocades. Auch andere Enzyme können verwendet werden.

Die Tabletten können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-amino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-anilino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Aminogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyrole anwesen sein, z. B. die Alkal salze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-2-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Farb- und Duftstoffe werden den erfundungsgemäßen Formikörpern zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Weichheitsleistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Partikole bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z. B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxylethylisobutyrat, p-tert-Butylethoxyhexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrylpropionat und benzylsalicylat. Zu den Etherzähnen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Linalol und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Ionone, α -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkolen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenoylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Düftnote erzeugen. Solche Partikole können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z. B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Ol. Ebenfalls geeignete sind Muskateler, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Weihrauchöl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Üblicherweise liegt der Gehalt der erfundungsgemäßen Tabletten an Farbstoffen unter 0,01 Gew.-%, während Duftstoffe bis zu 2 Gew.-% der gesamten Formulierung ausmachen können.

Die Duftstoffe können direkt in die erfundungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden; es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe mit Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfums an der Wasense verstreichen und durch eine angenehme Diffusionsleitung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien können beispielsweise Cyclohextrine bewahrt, wobei die Cyclohextrin-Partikel Konkavität zusätzliche weiteffekte Effektstoffen beinhaltet werden können.

Um den ästhetischen Eindruck der erfundungsgemäßen Mittel zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substraktivität gegenüber Textilfasern, in diese nicht anzulieben.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Tabletten, die bauldsatzartig sind und getrennte Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln enthalten, oder Phasen der artiger Tabletten, die durch gekennzeichnet, daß ein pulverförmiges bis granulares Additiv, welches als wesentliche Bestandteile ein kristallines oder chlorinierungsstabile Silcat der allgemeinen Formel (I)

DE 19942796 A 1

Ber dem Builder-Additiv handelt es sich dabei um das bereits weiter oben beschriebene Additiv. Da bei den hier beschriebenen Herstellverfahren genau solche Tablettier bzw. Phasen von Tablettien erhalten werden sollen, wie sie ebenfalls bereits weiter oben beschrieben wurden, versteht es sich von selbst, daß auch die bereits bei den Tabl etten beschriebenen bevorzugten Ausf ührungsformen, entsprechend auch bevorzugt in dem Verfahren hergestellt werden.

- Wie ebenfalls bereits weiter oben erwähnt, enthalten die erfundungsgemäßen Tabletten die erfundungsgemäßen Brillen-Additive je nach Verwendungszweck in variierenden Mengen. Völlig analog sind auch erfundungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen das Builder-Additiv in Mengen von 20 bis 60 Gew.-% vorzugsweise in Mengen von 25 bis 55 Gew.-% und insbesondere in Mengen bis 45 Gew.-% eingesetzt wird.

Bereits die Vorgemische, die das beschriebene Builder-Additiv enthalten, weisen Vorteile auf. Diese Vorgemische weisen eine sehr gute Rieseltähigkeit auf, die eine gleichmäßige Belüftung des Füllschuhls erlaubt, und damit eine gleichmäßige Qualität der Herstelltabletten sicherstellen hilft. Weiter verhindert das Vorgemisch kaum und bremst, der entsprechend auch nicht an den Wandlungen der Tablettenpresse an. Darüber hinaus erlaubt das erfundungsgemäße Bild der Additiv ein Verpressen des Vorgemisches bei moderater Druck. Dies führt zu einer Schonung der Tablettierwerkzeuge und erhöht deren Lebensdauer.

Je nach Anwendungszweck wird das Builder-Additiv mit weiteren Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln abgemischt und zum Formkörper verpreßt. Hierbei sind erfundungsgemäße Verfahren bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das Builder-Additiv mit mindestens einem Sauerstoffsbleichmittel ausgewählt aus der Gruppe der Alkaliperborate, Alkalipercarbonate, der organischen Säuren und Wasserstoffperoxid vermischte wird. Die beitreffenden Bleichmittel wurden weiter oben beschrieben.

Vorzugsweise wird die Bleichleistung von bleichmittelhaltigen Formkörpern wie Wasserenthartertabletten, Wisschmittabellen oder Bleichmittabletten durch den Einsatz von Bleichaktivatoren gesteigert. So sind erfundungsgemäße Verfahren bevorzugt, in denen das Builder-Additiv mit mindestens einem Bleichaktivator, bevorzugt aus der Gruppe der mehrfach acylierten Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylalkyldiamine (TACD), der N-Acylimide, insbesondere N-Nomadylsuccinimid (NOSI), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nomadoyl- oder Isomonadoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methilsulfat (MMA) und/oder der bleichverstärkenden Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt aus der Gruppe der Mangan- und/oder Cobalsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalttriamat-Komplexe, der Cobaltacetat-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder des Mangans und/oder des Mangansulfats vermischte wird.

Wie bereits weiter oben erwähnt, können die erfundungsgemäßen Tabletten oder Phasen von Tabletten weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten, so daß bevorzugte Verfahrenswarianten analog auszuführen sind. Dabei ist es insbesondere bevorzugt, daß das Vorgemisch zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Enzyme, pH-Stellmittel, Dattstoffe, Partikulatge, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schaumminhibitoren, Silikone, Antiredoxionsmittel, optischen Aufhellern, Vergrauungsinhibitoren und Farbübertragungsinhibitoren enthält.

Vor der Verpressung des teileihförmigen Vorgemisches zu Formkörpern kann das Vorgemisch mit feinteiligen Oberflächenbehandlungsmitteln "abgedudert" werden. Dies kann für die Beschaffenheit und physikalischen Eigenschaften sowohl des Vorgemisches (Lagerung, Verpressung) als auch der fertigen Tabletten von Vorteil sein. Feinteilige Abpuderungsmittel sind im Stand der Technik al bekannt, wobei zumeist Zeolith, Silicate oder andere anorganische Salze eingesetzt werden. Bevorzugt wird das Vorgemisch jedoch mit feinteiligem Zeolith "angepudert", wobei Zeolithe vom Faujasit-Typ bevorzugt sind. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kennzeichnet der Begriff "Zeolith von Faujasit-Typ" alle drei Zeolithe, die die Faujasit-Untergruppe der Zeolith-Strukturgruppe 4 bilden (Vergleiche Donald W. Breck: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, Seite 92.). Neben dem Zeolith X sind also auch Zeolith Y und Faujasit sowie Mischungen dieser Verbindungen einsetzbar, wobei der reine Zeolith X bevorzugt ist. Auch Mel schung oder Cokristallisation von Zeolithen des Faujasit-Typs mit anderen Zeolithen, die nicht zwingend der Zeolith-Strukturgruppe 4 angehören müssen, sind als Abpuderungsmittel einsetzbar, wobei es von Vorteil ist, wenn mindestens 50 Gew.-% des Abpuderungsmittels aus einem Zeolithen vom Faujasit-Typ bestehen.

Die Herstellung der erfundungsgemäßen Formkörper erfolgt zunächst durch das trockene Verarbeiten der Bestandteile, die ganz oder teilweise vorgranuliert sein können, und anschließendes Informbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, wobei auf herkömmliche Verfahren zurückgegriffen werden kann. Zur Herstellung der erfundungsgemäßen Formkörper wird das Vorgemisch in einer sogenannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einer festen Kapselart verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Pressung, Verformung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen.

Zunächst wird das Vorgemisch in die Matrize eingebracht, wobei die Füllmenge und damit das Gewicht und die Form des entstehenden Formkörpers durch die Stellung des unteren Stempels und die Form des Fertwerkzeugs bestimmt werden. Die gleichbleibende Dosierung auch bei hohen Formkörperfürdrucksätzen wird vorzugsweise über eine vertikale mechanische Dosierteilung des Vorgemisches erreicht. Im weiteren Verlauf der Tablettierung beruht der Oberstempel des Vorgemisches auf senkt sich weiter in Richtung des Unterstempels ab. Bei dieser Verdichtung werden die Partikel des Vorgemisches miteinander aneinander gedrückt, wobei das Hohlräumvolumen innerhalb der Füllung zwischen den Stempeln kontinuierlich abnimmt. Ab einer bestimmten Position des Oberstempels und damit ab einem bestimmten Druck auf das Vorgemisch beginnt die plastische Verformung, bei der die Partikel zusammenheften und es zur Ausbildung des Formkörpers kommt. Je nach den physikalischen Eigenschaften des Vorgemisches wird dieser auf die Vorgemischschicht aufgetragen und so

DE 19942796 A 1

Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenpressen, die prinzipiell mit Einfach- oder Zweitaktstempeln ausgerüstet sein können. Im letzteren Fall wird nicht nur der Oberstempel zum Druckaufbau verwendet, auch der Unterstempel bewegt sich während des Preßvorgangs auf den Oberstempel zu, während der Oberstempel nach unten drückt. Für kleine Produktionsmengen werden vorzugsweise Exzentertablettenpressen verwendet, bei denen der oder die Stempel an einer Exzenter scheibe befestigt sind, die ihrerseits an einer Achse mit einer bestimmten Umlaufgeschwindigkeit montiert ist. Die Bewegung dieser Preßstempel ist mit der Arbeitsweise eines üblichen Vieraktmotors vergleichbar. Die Verpressung kann mit je einem Ober- und Unterstempel erfolgen, es können aber auch mehrere Stempel an einer Exzenter scheibe befestigt sein, wobei die Anzahl der Matrizenbohrungen entsprechend erweitert ist. Die Durchsätze von Exzentertpressen variieren je nach Typ von einigen hundert bis maximal 3000 Tabлетten pro Stunde.

Für größere Durchsätze wählt man Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matrizenstisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen im Hande erhältlich sind. Jeder Matrize auf dem Matrizenstisch ist ein Ober- und Unterstempel zugeordnet, wobei wiederum der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel, aber auch durch beide Stempel aufgebaut werden kann. Der Matrizenstisch und die Stempel bewegen sich um eine gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel in Hülle schienenartiger Kurvenbahnen während des Umlaufs in die Positionen für Belüftung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoß gebracht werden. An den Seiten, an deren eine besonders gravierende Arhebung bzw. Absenkung der Stempel erforderlich ist (Belüften, Verecheln, Ausstoßen), werden diese Kurvenbahnen durch zusätzliche Niederdruckstücke, Niederdruckschienen und Aushebebahnen unterstützt. Die Belüftung der Matrize erfolgt über eine starr angeordnete Zufuhreinrichtung, den sogenannten Füllschuh, der mit einem Vorratsbehälter für das Vorgemisch verbunden ist. Der Preßdruck auf das Vorgemisch ist über die Preßwege für Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeirollen der Stempelschaltkopfe am verstellbaren Druckrollen geschieht.

Rundlautpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei Fußschüher versehen werden, wobei zur Herstellung einer Tablette nur noch ein Halbkreis durchlaufen werden muß. Zur Herstellung zwei- und mehrzeichtiger Formkörper werden mehrere Fußschohe hintereinander angeordnet, ohne daß die leicht angepreßte erste Schicht vor der weiteren Befüllung ausgestoßen wird. Durch geeignete Prozeßführung sind auf diese Weise auch Mantel- und Punktatabletten herstellbar, die einen zwiebelschalenartigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punktatabletten die Oberseite des Kerns bzw. der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Auch Rundlauttablettenpressen sind mit Einfach- oder Mehrfachwerkzeugen austastbar, so daß beispielsweise ein äußerer Kreis mit 50 und ein innerer Kreis mit 35 Bohrungen gleichzeitig zum Verpressen benutzt werden. Die Durchsätze moderner Rundlauttablettenpressen betragen über eine Million Formkörper pro Stunde.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Tablettiermaschinen sind beispielsweise erhältlich bei den Firmen Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Holter GmbH, Weil, KUPLAN, Köln, KOMAGET, Kell am See, KORSCH Pressen GmbH, Berlin, Mapag Maschinbau AG, Bern (CH) sowie Coatroy N. V., Halle (BfL.U). Besonders geeignet ist beispielsweise die Hydraulische Doppeldruckpresse HPF 630 der Firma LAHIS, D.

Die Formkörper können dabei in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe getertigt werden. Als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylindrische Ausgestaltungen mit kreisförmigen oder ovalen Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfüllt dabei die Darstellungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

Die portionierten Preßlinge können dabei jeweils als voneinander getrennte Einzelelemente ausgebildet sein, die der vorbestimmten Dosiermenge der Wasch- und/oder Reinigungsmittel entspricht. Ebenso ist es aber möglich, Preßlinge auszubilden, die eine Mehrzahl solcher Masseneinheiten in einem Preßling verbinden, wobei insbesondere durch vorgegebene Sollbruchstellen die leichte Abtrennbarkeit portionierter kleinerer Einheiten vorgesehen ist. Für den Einsatz von Textilwaschmitteln in Maschinen des in Europa üblichen Typs mit horizontal angeordneter Mechanik kann die Ausbildung der portionierten Preßlinge als Tablettens, in Zylinder- oder Quaderform zweckmäßig sein, wobei ein Durchmesser-Höhe-Verhältnis im Bereich von etwa 0,5 : 2 bis 2 : 0,5 bevorzugt ist. Handelsübliche Hydraulikpressen, hydropressen oder Rundpulparessen sind geeignete Vornielutgen insbesondere zur Herstellung derartiger Preßlinge.

Die Raumform einer anderen Ausführung Form der Formkörper ist in allen Dimensionen der Linsenpulpa räumlich und handelsüblichen Flurhöhe biswaschmaschinen angepasst, sodass die Formkörper ohne Dose direkt in die Linsenpulpa am Eindosieren werden können, wo sie sich während des Linsenpulvorgangs auflöst. Selbstverständlich ist, aber auch ein Einsatz der Wasseremulgatoren- oder Waschmitteltabretten über eine Dosierleitung problematisch und nicht immer die vorliegenden Erfordernisse bevorzugt.

Ein weiterer bevorzugter Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine platten „schräg“ stehende Struktur mit abwechselnd dicken langen und dünner kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von diesem „Riegel“ an den Bruchstellen, die die kurzen dünnen Segmente darstellen, abgebrochen und in die Maschine eingegeben werden können. Dieses Prinzip des „riegeltrümmiger“ Formkörperwaschmittels kann auch in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längsseits miteinander verbunden sind, verwirklicht werden.

DE 199 42 796 A 1

- schneller löslichen Schicht zu integrieren und die andere Komponente in eine langsamer lösliche Schicht einzuarbeiten, so daß die erste Komponente bereits abreagiert hat, wenn die zweite in Lösung geht. Der Schichtaufbau der Formkörper kann dabei sowohl stapelartig erfolgen, wobei ein Lösungsvorgang der inneren Schichten an den Kanten des Formkörpers bereits dann erfolgt, wenn die äußeren Schichten noch nicht vollständig gelöst sind, es kann aber auch eine vollständige Umhüllung der inneren Schichten durch die jeweils weiter außen liegenden Schichten erreicht werden, was zu einer Verhinderung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schichten führt.

- In einer weiter bevorzugten Ausführungsvorm der Erfindung besteht ein Formkörper aus mindestens drei Schichten, also zwei äußeren und mindestens einer inneren Schicht, wobei mindestens in einer der inneren Schichten ein Peroxyd-Bleichmittel enthalten ist, während bei Stapelformungen Formkörper die beiden Deckschichten und beim huliformigen Formkörper die äußersten Schichten jedoch frei von Peroxyd-Bleichmittel sind. Weiterhin ist es auch möglich, Peroxyd-Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandene Bleichaktivatoren und/oder Enzyme räumlich in einem Formkörper voneinander zu trennen. Derartige mehrschichtige Formkörper weisen den Vorteil auf, daß sie nicht nur über eine Einspülkatamaran oder über eine Dosiervorrichtung, welche in die Waschflotte gegeben wird, eingesetzt werden können, vielmehr ist es in solchen Fällen auch möglich, den Formkörper im direkten Kontakt zu den Textilien in die Maschine zu geben, ohne daß Verfleckungen durch Bleichmittel und dergleichen zu befürchten wären.

Ahnliche Effekte lassen sich auch durch Beschichtung ("coating") einzelner Bestandteile der zu verpressenden Zusammensetzung oder des gesamten Formkörpers erreichen. Hierzu können die zu beschichtenden Körper beispielsweise mit wässrigen Lösungen oder Emulsionen beduft werden, oder aber über das Verfahren der Schmelzbeschichtung einen Überzug erhalten.

- 29 Nach dem Verpressen weisen die Tabletten eine hohe Stabilität auf. Die Bruchfestigkeit zylinderförmiger Formkörper kann über die Mefgröße der diametralen Bruchbeanspruchung erfaßt werden. Diese ist bestimmbar nach

$$\sigma = \frac{2P}{\pi D t}$$

30

Hierin steht σ für die diametrale Bruchbeanspruchung (diametral fracture stress, DFS) in Pa, P ist die Kraft in N, die zu dem auf den Formkörper ausgeübten Druck führt, der den Bruch des Formkörpers verursacht, D ist der Formkörperdurchmesser in Meter und t ist die Höhe der Formkörper.

31

Beispiele

Aus den in Tabelle 1 angegebenen Inhaltsstoffen wurden auf einer Rundläuferpresse (Fa. Fette) Wasserentharter-Tabletten hergestellt. Dazu wurden die einzelnen Komponenten vermisch und mit einem Preßdruck gemäß Tabelle 2 verpreßt. Alle Tabletten besaßen ein Gewicht von 18 g, der Preßdruck wurde so gewählt, daß alle Tabletten die gleiche Höhe aufwiesen. In den erfahrungsgemäßen Beispielen E1 bis E3 wurde dabei ein Schichtsilicat-Polymer-Compound eingesetzt. Dieses Compound entstand bei einer Unsetzung von SKS-6® (Fa. Clariant) mit einem Terpolymer gemäß der Offenbarung der Patentanmeldung EP-A-849 355. Dabei wurde das verwendete Terpolymer gemäß der Offenbarung der WO 94/15978 aus 80 Gew.-% Acrylsäure und Maleinsäure im Gewichtsverhältnis 7 : 3 sowie 20 Gew.-% Vinylacetat hergestellt und anschließend im sauren Milieu versetzt (Handelsprodukt der Fa. Stockhausen). Das resultierende Builder-Additiv enthielt 71 Gew.-% SKS-6, 20 Gew.-% des Terpolymeren sowie 9 Gew.-% Wasser. In dem Beispiel 1.2 wurde ebenso wie in den Vergleichsbeispielen auch Copolymer, wobei es sich um ein Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer handelt, eingesetzt (Sokalan CP5®; Handelsname der Fa. BASF). Die Vergleichsbeispiele V1 und V3 enthielten Schichtsilicat in Form von SKS 6 Pulver. Weiter enthielten die Vergleichsbeispiele mikrokristalline Cellulose als Sprengmittel sowie ein Polyethylenglykol mit einer Molmasse von 4000 g/mol als Tablettierzillsmittel. Da in den erfahrungsgemäßen Beispielen eingesetzte Paraffinöl dient genau wie das in den Vergleichsbeispielen eingesetzte Polyethylenglykol mit einer Molmasse von 400 g/mol als Staubbindemittel. Differenzen zu 100 Gew.-% in Tabelle 1 resultieren von zusätzlich enthaltenem Wasser und Salzen.

In den erfahrungsgemäßen Beispielen konnten Tabletten größerer Härte und Kantenbruchstabilität als in den Vergleichsbeispielen bei geringeren Preßdrücken erhalten werden. Dabei wiesen die erfahrungsgemäßen Tabletten vergleichbare Auflöszeiten wie die Vergleichsversuche auf. Auch wurden bei der Herstellung der erfahrungsgemäßen Tabletten weniger Anbackungen an den Fußscheiben und in der Matrize beobachtet (siehe Tabelle 2).

55

63

DE 199 42 796 A 1

Tabelle 1

Zusammensetzung der Tabletten [Gew-%]

	E1	E2	E3	V1	V2	V3
Citronensäure	21	26	28	21	16	14
Bicarbonat	30	34	42	30	25	20
Citrat	-	-	-	-	-	35
Natriumperborat-monohydrat	4	-	-	-	-	-
Paraffinöl	1	1	1	-	-	-
PEG 400	-	-	-	1	1	1
PEG 4000	-	-	-	3	5	4
Mikrokristalline Cellulose	-	-	-	6	7	7
Zeolith	-	-	-	-	30	-
Copolymer	-	5	-	9	8	14
Schichtsilicat (Pulver)	-	-	-	30	-	5
Schichtsilicat-Polymer-Compound	44	34	29	-	-	-

Die Härte der Tabletten wurde durch Verformung der Tablette bis zum Bruch gemessen, wobei die Kraft auf die Seitenflächen der Tablette einwirkte und die maximale Kraft, der die Tablette standhielt, ermittelt wurde. Die Messung erfolgte auf einem Harteprüfgerät CT5 (Fa. Holland) mit Stempeldurchmessern von 8 mm.

Der Kantenbruchtest erfolgte in einem rechteckigen Plastikbehälter mit Kantenlängen von 18 auf 14 auf 22 cm. Es wurden 5 Tabletten in diesen Behälter eingewogen und 1 Minute lang mit 40 U/min rotieren gelassen. Danach wurden die Tabletten erneut gewogen und als Ergebnis das Gewicht der Tabletten nach dem Versuch in Prozent des Gewichts der Tabletten vor dem Versuch angegeben (Tabelle 2).

Der Auflosetest im Becherglas wurde bei 20°C durchgeführt. Dazu wurde eine Tablette mit der Dimension 14,8 × 34,4 mm auf einem Sieb mit einer Maschenweite von 0,6 × 0,6 cm vorgelegt und dieses Sieb in ein mit Wasser gefülltes 1000-ml-Becherglas gehängt. Unter Rühren wurde die Zeit gemessen, bis zu der die Tablette durch das Sieb getragen ist.

Zum Auflosetest in der Waschmaschine wurden drei Tabletten in eine mit Wasche gefüllte Waschmaschinentrommel gelegt. Anschließend wurde die Maschine im 30°C-Waschprogramm ohne Vorwäschere gestartet. Gestoppt wird die Zeit, sobald das Umlaufen der Trommel begann. Der Waschvorgang wurde dann nach 1 bzw. 2 bzw. 3 bzw. 4 bzw. 5 min abgebrochen und das Wasser abgepumpt. Als Auflosezeit wurde dann die Zeit ermittelt, nach der keine Rückstände von den Tabletten mehr gefunden werden konnten. Bei den in Tabelle 2 angegebenen Werten handelt es sich jeweils um Mittelwerte aus Doppelbestimmungen.

Die Anbackungen an der Tablettenpresse wurden visuell beurteilt. Der Beurteilung lag dabei folgender Schlüssel zugrunde: sehr gut (++) keine nennenswerten Anbackungen; gut (+) sichtbare Anbackungen, beeinträchtigen jedoch die Tablettierung nicht, befriedigend (+) sichtbare Anbackungen, in geringem Umfang Beeinträchtigung der Tablettierung; schlecht (-) massive Beeinträchtigung der Tablettierung.

Die experimentellen Daten der einzelnen Tablettenarten zeigt Tabelle 2.

DE 199 42 796 A 1

Tabelle 2

Eigenschaften der Tablettten

	E1	E2	E3	V1	V2	V3
Preßdruck [kN]	32	46	56	70	68	74
Tablettenhärte [kg]	12	11	12	9	8	6
Kantenbruchtest [%]	94	92	91	84	86	82
Auflösezeit [min]						
- im Becherglas	1,3	1,0	0,8	0,8	2,5	0,7
- in der Waschmaschine	1,5	1,5	1,5	1,5	3,5	1,5
Schüttgewicht [g/l]	810	810	810	770	680	740
Anbackungen	++	++	++	+	-	+

Patentansprüche

1. Tablette, die Buildersubstanzen und gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln enthält, oder Phase einer derartigen Tablette, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein pulverformiges bis granulares Additiv enthält, welches als wesentliche Bestandteile ein kristallines schichtförmiges Silicat der allgemeinen Formel (I)
- $$\text{NaMSi}_x\text{O}_{y+1} \cdot y\text{H}_2\text{O} \quad (\text{I})$$
- worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 2,2 ist und y für eine Zahl von 0 bis 33 steht, und (co-)polymere Polycarbonäure enthält, wobei die Tablette jedoch kein zusätzliches Sprengmittel, das keine Builderswirkung aufweist, und maximal 2 Gew.-% zusätzliches Tablettierhilfsmittel enthält.
2. Tablette oder Phase einer Tablette nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie das kristalline schichtförmige Silicat der Formel (I) in Mengen von 2 bis maximal 50 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 5 bis 45 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 10 bis 40 Gew.-% enthält.
3. Tablette oder Phase einer Tablette nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie das Builder-Additiv in Mengen von 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 25-55 Gew.-% und insbesondere in Mengen bis 45 Gew.-% enthält.
4. Tablette oder Phase einer Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Builders-Additiv enthält, welches 50 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-% und insbesondere 65 bis 85 Gew.-% kristallines schichtförmiges Silicat der Formel (I), 2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 10 bis 25 Gew.-% polymere Polycarbonäure und 4 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 7 bis 12 Gew.-% Wasser enthält.
5. Tablette oder Phase einer Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die (co-)polymere Polycarbonäure in dem Builder-Additiv eine Molmasse von 1000 bis 10000 g/mol, vorzugsweise von 2000 bis 75000 g/mol und insbesondere von 2000 bis 35000 g/mol aufweist, wobei der Neutralisationsgrad der Säuregruppen 0 bis 90%, vorzugsweise 10 bis 80% und insbesondere 30 bis 70% betragt.
6. Tablette oder Phase einer Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Tablette kein Sprengmittel auf Basis von Polyvinylpyrroliden oder natürlichen Polymeren oder modifizierten Naturstoffen, wie Cellulose und Stärke oder ihren Derivaten, wie Algenaten oder Caseinderivaten, insbesondere kein mikrokristallines Cellulose, und als Tablettierhilfsmittel, insbesondere kurzkettige Polyethylenglykole mit Molmassen < 800 g/mol, oder Paraffine, enthält.
7. Tablette oder Phase einer Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Tablette um eine Wasserenthaftablette handelt, die vorzugsweise 60-100 Gew.-% Bindersubstanzen, besonders bevorzugt über 80 Gew.-% Bindersubstanzen, enthält.
8. Tablette oder Phase einer Tablette nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Tablette 10 bis 40 Gew.-%, insbesondere 15 bis 30 Gew.-% an Polycarbonäuren oder Polycarbonäuresalzen und 10 bis 50 Gew.-%, insbesondere 20 bis 45 Gew.-% Alkal carbonat, -b carbonat oder -sesquicarbonat enthält.
9. Tablette oder Phase einer Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der

DE 199 42 796 A 1

schener Aufheller, Vergrauungsinhibitoren und Farbübertragungsinhibitoren enthält.

12. Verfahren zur Herstellung von Tabletten, die Buildersubstanzen und ggf. weitere Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln enthalten, oder Phasen derartiger Tabletten, dadurch gekennzeichnet, daß ein pulverförmiges bis granulares Additiv, welches als wesentliche Bestandteile ein kristallines schichtförmiges Silicat der allgemeinen Formel (I)



worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 2,2 ist und y für eine Zahl von 0 bis 33 steht, und (co-)polymere Polycarbonsäure enthält, mit weiteren Buildersubstanzen und gegebenenfalls Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln zu einem Vorgemisch vermischt wird und dieses Vorgemisch ohne den Zusatz zusätzlicher Sprengmittel, die keine Builderwirkung aufweisen, und mit maximal 2 Gew.-% Tablettierhilfsmittel zu Tabletten oder Phasen von Tabletten verpreßt wird

13. Verfahren nach Ansprach 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Builder-Additiv in Mengen von 20 bis 60 Gew.-%

, vorzugsweise in Mengen von 25 bis 55 Gew.-% und insbesondere in Mengen bis 45 Gew.-% eingesetzt wird

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß ein Builder-Additiv eingesetzt wird, welches 50 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-% und insbesondere 65 bis 85 Gew.-% kristallines schichtförmiges Silicat der Formel (I), 2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 10 bis 25 Gew.-% (co-)polymere Polycarbonsäure und 4 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 7 bis 12 Gew.-% Wasser enthält, wobei die (co-)polymere Polycarbonsäure eine Molmasse von 1000 bis 100000 g/Mol, vorzugsweise von 2000 bis 75000 g/Mol, insbesondere von 2000 bis 35000 g/Mol aufweist und der Neutralisationsgrad der Säuregruppen 0 bis 90%, vorzugsweise 10 bis 80% und insbesondere 30 bis 70% beträgt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorgemisch zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Enzyme, pH-Stoffmittel, Dufstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schaumminhibitoren, Silikonole, Antiredepositionsmitittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren und Farbübertragungsinhibitoren enthält.

16. Verwendung eines pulverförmigen bis granularen Additivs, welches als wesentliche Bestandteile ein kristallines schichtförmiges Silicat der allgemeinen Formel (I)



worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 2,2 ist und y für eine Zahl von 0 bis 33 steht, und (co-)polymere Polycarbonsäure enthält, als Tablettierhilfs- und Sprengmittel in Tabletten oder einzelnen Phasen von Tabletten.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

- Leerseite -